

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MARIANA CARRASCO RODELLI

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campo Mourão

2016

MARIANA CARRASCO RODELLI

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos do Departamento de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Stéphanie Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO

2016



TERMO DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO
DE PALMA

POR:

MARIANA CARRASCO RODELLI

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado Junho de 2016 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Profª. Drª. Stéphanie Caroline Beneti
Orientador

Profª. Drª. Fernanda Vitória Leimann
Membro da banca

Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves
Membro da banca

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR *Campus* Campo Mourão.

Aos meus pais, que sempre
foram minha base para tudo. Obrigada
pelo incentivo, dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Tânia e Murilo, por todo o esforço, amor e apoio que me dedicaram todos esses anos. Por nunca me deixarem desistir e acreditarem em mim, mesmo quando eu não acreditava mais. Essa conquista mais do que minha, é de vocês.

À minha irmã Juliana e meu cunhado Rafael, que estiveram do meu lado me ajudando nos mínimos detalhes e me impulsionando a crescer sempre mais.

Aos meus avós, Jayme, Jadair, Maria Aparecida e Ulara, que me ensinaram o verdadeiro sentido da família.

Aos meus amigos que me incentivaram a continuar e me deram forças para suportar os momentos de desespero.

À Prof^a. Dr^a. Stéphani Beneti pela orientação e oportunidade, pelo conhecimento partilhado e por toda a dedicação e paciência que sempre teve.

Aos Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves e Prof^a. Dr^a. Fernanda Vitória Leimann, por aceitarem fazer parte da banca examinadora e pelas dicas e sugestões que auxiliaram na melhora desse trabalho.

À todos os professores que passaram pela minha graduação, meu grande obrigada. Grande parte desse trabalho também é de vocês.

Agradeço também aos que não foram citados, mas que de alguma forma, contribuíram para a conclusão da minha graduação.

RESUMO

RODELLI, Mariana C. Produção de Biodiesel à partir da Transesterificação do Óleo de Palma. 2016. 37 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, que devido à problemas ambientais tem suas existências limitadas. Em função disso, há uma constante busca por fontes alternativas que não competem com a alimentação humana. O biodiesel é um combustível alternativo para o diesel de petróleo, feito a partir de fontes biológicas renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais. Ele é biodegradável e não tóxico, além de ser benéfico para o meio ambiente. Foi realizada em um reator contínuo a transesterificação no óleo de palma, para ocorrer produção de biodiesel, onde os triacilglicerídeos do óleo de palma reagiram com metanol na presença de um catalisador ácido heterogêneo, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Utilizou-se o óleo de palma pelo seu alto rendimento de produção, onde foi encontrado conversão de 53,47% em ésteres, através da transesterificação na condição de 1:15 de óleo de palma e metanol, 105°C, 8g de catalisador Amberlyst[®] 15 e vazão de 0,7 mL/min, em um reator contínuo.

Palavras Chave: Biodiesel. Óleo de palma. Transesterificação. Reator contínuo.

ABSTRACT

RODELLI, Mariana C. Biodiesel production from the transesterification of palm oil .2016. 37 p. Research for Course Conclusion – Food Engineering, Federal Technological University of the Paraná State, Campo Mourão, 2016.

Much of the energy consumed in the world comes from oil, coal and natural gas, which due to environmental problems have their limited stocks. As a result, there is a constant search for alternative sources that do not compete with human food. Biodiesel is an alternative diesel fuel, made from renewable biological sources such as vegetable oils and animal fats. It is biodegradable and non-toxic, besides being beneficial to the environment. Transesterifications were performed in a continuous reactor in a palm oil to obtain biodiesel production, in which a triacylglycerol reacted with an alcohol in the presence of a base or strong acid to produce a mixture of esters of fatty acids and glycerol. Palm oil was used for its high production yield, which was found 53.37% conversion to methyl esters by transesterification provided 1:15 palm oil and methanol, 105°C, 8g catalyst Amberlyst® 15 and flow rate of 0.7mL/min in a continuous reactor.

Keywords: Free fatty acids. Biodiesel. Palm oil. Transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo (Fonte: VOLLHARDT et al., 2004)	18
Figura 2 - Reação de esterificação de ácidos graxos (Fonte: PEREIRA et al., 2014)	Erro! Indicador não definido.
Figura 3 - Vista geral do reator e aparato experimental.....	22
Figura 4 - Vista interna do reator, sendo, parte superior e inferior com perolas de vidro, e no centro o catalisador Amberlyst® 15 compreendido entre peneiras possibilitando leito fixo.....	23
Figura 5 - Conversão em ácidos graxos livres para validação do equipamento	29
Figura 6 - Reação contínua usando 8g de Amberlyst® 15, 0,7 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.	31
Figura 7 - Separação glicerol/ésteres.....	33
Figura 8 - Reação contínua usando 4g de Amberlyst® 15, 1,5 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma..	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição ácidos graxos no óleo de palma bruto (Fonte: HAYAAN et al., 2011)	15
Tabela 2 - Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial. (Fonte: RAMOS, 1999) . Erro! Indicador não definido.	
Tabela 3 - Dados de conversão em ácidos graxos para validação do equipamento.....	28
Tabela 4 – Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo para validação do equipamento.....	29
Tabela 5 - Dados da reação contínua usando 8g de Amberlyst [®] 15, 0,7 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.	31
Tabela 6 - Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo (na primeira condição).	32
Tabela 7 - Dados da primeira duplicata de reação contínua usando 4g de Amberlyst [®] 15, 1,5 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.....	34
Tabela 8 - Dados da segunda duplicata de reação contínua usando 4g de Amberlyst [®] 15, 1,5 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.....	34
Tabela 9 - Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo (na segunda condição).	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS	13
	2.1 Objetivo Geral.....	13
	2.2 Objetivos Específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
	3.1 Óleo de palma	14
	3.2 Biodiesel.....	15
	3.3 Transesterificação	18
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
	4.1 Materiais.....	21
	4.2 Preparação do reator.....	21
	4.3 Validação com ácido graxo livre de soja.....	24
	4.4 Produção de biodiesel do óleo de palma bruto	26
	4.5 Análise dos ácidos graxos presentes no óleo de palma e no ácido graxo de soja para validação do equipamento	24
	4.6 Cromatografia gasosa para quantificação do teor de ésteres	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
	5.1 Validação do reator com ácido graxo livre de soja.....	28
	5.2 Primeira condição de óleo de palma e metanol	30
	5.3 Segunda condição de óleo de palma e metanol	33
6	CONCLUSÃO.....	37
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, suprir a demanda energética tem sido um dos grandes desafios da sociedade. Isso se deve aos problemas ambientais e à grande dependência de combustíveis em que o mundo se encontra. Aliado a isso há o aumento do preço do barril de petróleo e a competição com os óleos vegetais, que causam ainda mais problemas (LÔBO et al., 2009).

O uso em larga escala de energias renováveis, como o biodiesel, é uma grande opção para auxiliar no desenvolvimento sustentável, tanto nas áreas ambientais, como socioeconômicas.

O biodiesel é definido como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ciclo diesel. Seu potencial é favorável não só pela sua eminente redução dos níveis de poluição ambiental, mas também pela geração de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (MASJUK, 1993).

Apesar das suas vantagens, seu uso apresenta fatores insatisfatórios, como sua alta viscosidade e conteúdo de ácidos graxos livres, combustão incompleta e baixa volatilidade, que podem acarretar na formação de depósitos nos injetores de combustíveis das máquinas. Para isso, faz-se essa alteração com óleos vegetais que não competem com a alimentação humana, além de oferecerem um maior custo benefício (LIMA et al., 2007).

O método escolhido para amenizar essas complicações foi a transesterificação, por ser um processo simples, reduzir a viscosidade e aumentar a volatilidade e também devido às características físicas dos ésteres de ácidos graxos serem muito próximas das do diesel (PINTO et al., 2005).

Na reação de transesterificação, um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Adiciona-se álcool em excesso para que aumente o rendimento do éster e separe o glicerol formado. O álcool

utilizado foi o metanol devido às suas facilidades cinéticas, seu preço baixo, por reagir mais rapidamente com o óleo vegetal, além de permitir a separação simultânea da glicerina (ENCARNAÇÃO, 2008).

Utilizou-se um catalisador heterogêneo, Amberlyst[®] 15, uma resina conhecida por suas boas propriedades em termos da eficiência de esterificação (BENETI, 2012).

As reações aconteceram em um reator contínuo, pois possuem tempo de residência maior e necessitam de uma mistura suficiente para garantir que a composição em todo o reator seja essencialmente constante e dessa forma alcance um maior grau de reação (VAN GERPEN et al., 2004)

O óleo vegetal utilizado foi o óleo de palma, por sua alta rentabilidade, por suas propriedades físico-químicas serem parecidas com as do óleo diesel, por sua alta produtividade e potencial comprovado para produção em larga escala, além de produzir o ano todo, permitindo menores volumes de estocagem e instalações industriais de menor porte (DEFJEYS, 2001).

Dessa forma, o presente trabalho pretende realizar uma reação de transesterificação em reator contínuo com óleo de palma (potencial em produção), com o intuito de encontrar uma alternativa mais econômica e ágil para a produção do biodiesel, a fim de diminuir os impactos negativos causados ao ambiente, prosseguir com o avanço tecnológico na área de fontes alternativas de combustíveis, com fontes que não competem com a cadeia alimentar.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel), através transesterificação do triglicerídeo do óleo de palma bruto, utilizando metanol para a reação e um catalisador heterogêneo em reator contínuo.

2.2 Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral do trabalho os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Caracterização quanto ao teor de ácidos graxos livres presentes no óleo de palma bruto;
- Validar o reator contínuo que foi desenvolvido para a realização das reações de transesterificação, acompanhando reações cinéticas já descritas em literatura, reproduzindo as mesmas condições experimentais, temperatura, catalisador heterogêneo Amberlyst[®] 15, vazão de alimentação e razão molar, porém com o óleo de soja, a fim de verificar se os resultados obtidos com o novo reator condizem com a literatura.
- Com a validação realizada os ensaios para a realização da transesterificação de óleo de palma foram conduzidos com base na reação de esterificação. Os dados foram obtidos de forma cinética para avaliar o comportamento da reação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleo de palma

O dendê é o fruto de uma palmeira africana de nome *Elaeis guineensis*, que chegou ao Brasil no século XVI e se alojou no litoral do sul da Bahia. Pode atingir rendimentos de até 25 toneladas de cachos por hectare dentro de um ciclo produtivo de 25 a 30 anos, porém somente 20% correspondem à fração do óleo de palma.

Esta palmeira apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais de clima quente e úmido, com precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano. O fruto produz dois tipos de óleo, o de dendê ou de palma, extraído da parte externa do fruto, no mesocarpo, e o óleo de palmiste, extraído da semente ou da amêndoa que se localiza no centro do fruto (MARZULLO, 2007).

O óleo de palma tem um rendimento alto de produção se for comparado com o biodiesel comum (soja). Sua produção é de cerca de treze vezes maior do que a de soja, além de ser uma cultura perene, com uma colheita a cada mês do ano, e ter um preço inferior aos outros (RAGIT et al., 2011). Ele é composto de cerca de 85% de ácidos graxos livres (AGL) e algumas outras substâncias como os triglicerídeos, glicerídeos e esteróis (CHIN, 2012).

Sua consistência se deve a sua composição em ácidos graxos e à composição dos triacilglicerídeos, enquanto sua cor é devido aos pigmentos carotenoides presente no material insaponificável.

Constatou-se através de estudos, que os principais ácidos graxos são: oleico, palmítico, ácido linoleico e ácido esteárico, como mostrado na Tabela 1. Os ácidos graxos saturados corresponderam à 50,23 % em massa e os ácidos graxos insaturados 49.70 % em massa (HAYYAN et al., 2011).

O fracionamento do óleo de palma produz principalmente oleína de palma, que representa a fração líquida e estearina de palma, que é a fração sólida. Por ele possuir esse alto grau de ácidos graxos livres, há a necessidade de uma reação de esterificação para realizar a conversão desses ácidos graxos livres em ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos (BARRIUSO et al., 2013).

Tabela 1. Composição ácidos graxos no óleo de palma bruto (HAYAAN et al., 2011).

Ácidos graxos	Estrutura	Tipo de ácido graxo	% em peso dos ácidos graxos
Ácido láurico	C12:0	Saturado	0.284 ± 0,01
Ácido mirístico	C14:0	Saturado	1,00 ± 0,04
Ácido palmítico	C16:0	Saturado	44.8 ± 1,95
Palmitoléico	C16:1	Insaturado	0.30 ± 0.01
Ácido esteárico	C18:0	Saturado	3.80 ± 0.8
Ácido oleico	C18:1	Insaturado	39.90 ± 1.70
Ácido linoleico	C18:2	Insaturado	9.28 ± 1.0
Ácido α -linoleico	C18:3	Insaturado	0.22 ± 0.03
Ácido araquidônico	C20:0	Saturado	0.35 ± 0.08

A Malásia e a Indonésia são os maiores produtores do óleo, com 18 milhões de toneladas produzidas por cada um. A Argentina produziu 8 milhões de toneladas, já o Brasil contribuiu com aproximadamente 5% de todo óleo de palma produzido no mundo, isto é, um pouco mais de 7 milhões de toneladas.

Mesmo que a atual produção mundial de biodiesel a partir do óleo de palma seja de apenas 1%, este apresenta potencial como principal fonte para se produzir biodiesel devido ao alto rendimento das culturas e ao preço mais baixo quando comparado a outros óleos vegetais (MATASSOLI, 2008).

3.2 Biodiesel

Atualmente, devido a problemas ambientais oriundos das emissões de gases, que podem causar o aquecimento global, da elevação do preço do barril de petróleo e da dependência de combustíveis para o funcionamento de diferentes equipamentos, há uma busca exacerbada a fim de suprir essa demanda energética mundial.

Biocombustível é uma fonte de energia renovável e pode ser utilizado como substituto para combustíveis fósseis, oriundos do petróleo. As vantagens dos biocombustíveis, como ser biodegradável, não tóxico e ambientalmente

amigável, têm atraído muitos pesquisadores a desenvolver métodos de produção de biocombustíveis, em especial biodiesel (SAKDASRI et al., 2015).

No quesito social, ele abre oportunidades de geração de emprego no campo, valorizando a mão de obra rural e no setor industrial, na especialização de produção do combustível (HOLANDA, 2004). Quanto ao aspecto ambiental, haverá uma grande redução de níveis de poluição ambiental, devido à: i) isenção de enxofre e de compostos aromáticos; ii) menor emissão de particulados ; iii) não ser tóxico; iv) ser biodegradável; v) ser oriundo de fontes renováveis, tendo menor emissão de carbono (ASRI et al., 2013).

Apesar dos benefícios do biodiesel, ele apresenta desvantagens como: i) alto custo de matéria prima e fabricação; ii) a fonte para a produção são os óleos vegetais que competem com indústria de alimentos; iii) grande demanda das fontes oleaginosas; iv) combustão incompleta; v) conteúdo de ácidos graxos livres; vi) baixa volatilidade, resultando na formação de depósitos nos injetores de combustíveis das máquinas. Para isso, faz-se necessário a procura de novas fontes para a produção a fim de reduzir tais problemas e também baratear a produção. Então, faz-se a substituição com óleos que não competem com a alimentação humana, óleos não refinados ou subprodutos oleosos das indústrias, com alta acidez, que favorecerão a reação de esterificação, devido à alta carga ácida (CARRERO et al., 2015). Além disso, os óleos vegetais com potencial produção são considerados mais baratos, oferecendo uma tecnologia limpa, permitindo a utilização de subprodutos, como óleos brutos (SOMNUK et al., 2014) ou então óleos reutilizados, como no caso dos óleos de fritura (YAAKOB, 2013).

Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel, ou seja, aquele verificado nas bombas dos postos de abastecimento. Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente. Na Tabela 2 são apresentadas algumas características complementares

usualmente atribuídas ao biodiesel, em comparação com o diesel convencional.

Tabela 2. Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial (RAMOS, 1999).

Características	Propriedades complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Ambientalmente benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto a do açúcar.
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de partículas de carbono fumaça, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento.
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.
Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais.
Regionalização	Plantas para produção de biodiesel podem ser empregadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria prima disponível em cada local.

3.3 Transesterificação

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (KNOTHE, 2005), como mostrado na Figura 1. Para que ela seja estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Porém, devido ao caráter reversível da reação, adiciona-se álcool em excesso, deslocando a reação para formação dos produtos, contribuindo assim, para aumentar o rendimento do éster e permitir a sua separação do glicerol formado (PINTO et al., 2005). A remoção da água é aconselhável após a reação, dificultando a reação reversa (MYTHILI et al., 2014).

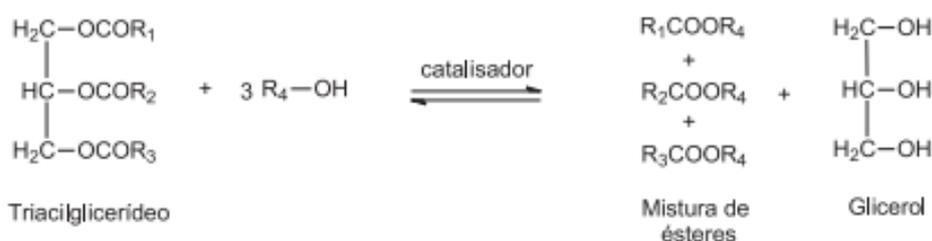


Figura 1. Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo (VOLLHARDT et al., 2004).

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol tem menor toxicidade, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubrificidade, porém o uso dele promove maior dispersão da glicerina, quando realizada a reação de transesterificação, dificultando sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos, utiliza-se excesso de álcool e remoção da glicerina (LÔBO et al., 2009).

Através de uma reação de esterificação de moléculas de ácidos graxos, usando um álcool de cadeia curta e um catalisador ácido, é possível obter o biodiesel (BOZ et al., 2015). Esse mecanismo está representado na Figura 2.

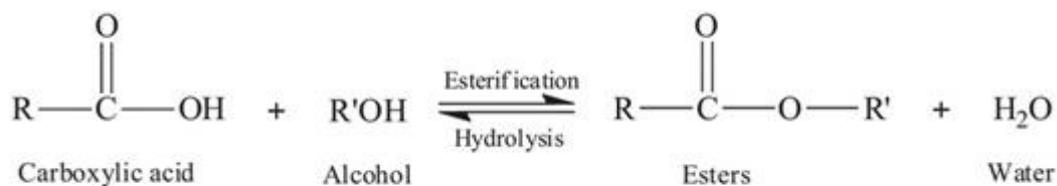


Figura 2. Reação de esterificação de ácidos graxos (PEREIRA et al., 2014).

Na reação de esterificação, utiliza-se também um catalisador para acelerar a reação. Ele pode ser homogêneo ou heterogêneo. Os catalisadores homogêneos são mais utilizados por serem mais baratos, mais eficientes, promovendo um maior rendimento, porém requerem uma matéria prima refinada, apresentam dificuldade na separação, sendo necessárias várias lavagens, gerando grande quantidade de efluente a ser tratado, além da possibilidade de corrosão nos equipamentos. Portanto, os catalisadores heterogêneos se apresentam como uma melhor alternativa, pois além de serem menos tóxicos, como há a possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, podem ser facilmente separados do produto final através de um processo de filtração, reduzindo assim os impactos ambientais. Espera-se de um catalisador heterogêneo, um processo de produção de biodiesel eficaz com baixo custo e o impacto ambiental mínimo, devido à possibilidade de simplificar os processos de produção e purificação em condições suaves. Por este motivo, muitos catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos e esterificação de ácidos graxos têm sido desenvolvidos (KAWASHIMA et al., 2008).

Nas reações de transesterificação de triacilglicerídeos, os catalisadores mais utilizados são os alcalinos, mas para a reação de esterificação de ácidos graxos livres, onde os ácidos graxos livres são submetidos à reação direta com um álcool de quatro carbonos ou menos, faz-se uso de catalisadores ácidos, pois os ácidos graxos em contato com os catalisadores alcalinos saponificam, diminuindo o rendimento da reação, aumentando a viscosidade e dificultando a separação do glicerol, que é produto da reação de transesterificação. Além disso, no meio ácido a transesterificação ocorre mais rapidamente e com maior seletividade (CARRERO et al., 2011).

Um catalisador que vem sendo usado na literatura por ser fortemente ácido e indicando para reações com elevado teor de ácidos graxos livres é a resina de troca iônica Amberlyst® 15, preparada por uma técnica nova de polimerização que produz uma estrutura de troca iônica reticulada diferente dos géis homogêneos convencionais e tendo uma estrutura macroporosa rígida semelhante aos de adsorventes convencionais, tais como alumina, sílica e átomos de carbono, que é sobreposta sobre a estrutura de gel. É um catalisador extremamente ácido, utilizado na forma seca, pois segundo estudos de KUNIN et al. (1962) a resina consegue manter sua estabilidade física e química das propriedades originais. Como a área de superfície específica para as resinas convencionais é muito pequena (menos de 0,1 m²/g), e Amberlyst® 15 tem uma área de superfície de 42,5 m²/g, percebeu-se através de estudos que na resina convencional não há poros, mas na Amberlyst® 15 há uma estrutura porosa e é menos sensível à natureza do solvente que à convencional. Além de obter uma alta eficiência na esterificação (BENETI, 2012).

Para produção em larga escala, normalmente são utilizados reatores de leito fixo contínuo, por apresentarem custo baixo, alta eficiência, facilidade de construção, operação e automação e menor grau de cisalhamento, evitando a ruptura das partículas do catalisador. (HALIM, et al., 2009). Diversos estudos sugerem que o rendimento e a produtividade em reator de leito fixo podem estar associados com as dimensões do reator, indicando que quanto maior a razão diâmetro:altura, maior a produtividade (DAMSTRUP, 2007).

Segundo o estudo de SON et al. (2011) sobre o ácido oleico, o rendimento total dos ácidos graxos no reator de leito fixo foi aumentado com o aumento da temperatura da reação, taxa de fluxo de metanol e altura do leito. Os rendimentos de ésteres metílicos e ácidos graxos foram maiores que os obtidos utilizando um reator descontínuo, devido a uma mudança de equilíbrio para o produto, que resultou da eliminação contínua da água produzida, além de não haver nenhuma desativação do catalisador durante a esterificação do ácido oleico, concluindo-se então que a melhor opção é o reator contínuo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram: catalisador Amberlyst[®] 15 (Sigma-Aldrombich), metanol, fenolftaleína, heptadecanoato de metila (Sigma/Aldrich) utilizado em metodologia padrão, KOH (hidróxido de potássio) e óleo de palma da empresa Agropalma.

4.2 Construção do aparato experimental

Para a realização dos experimentos objetivando a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de palma em reator contínuo, foi necessária a confecção de um reator contínuo de leito fixo em aço inox, que pode ser visto na Figura 3, com altura de 20 cm, 1,3 cm de diâmetro interno, volume interno livre de 26,55 cm³ e tubulação de 1/8", com base no reator utilizado nos ensaios realizados por Beneti (2012). Na entrada do reator, uma zona de pré-aquecimento foi usada para pré-aquecer a mistura bombeada para que entrasse no reator a uma temperatura superior a temperatura ambiente, como a solução bombeada passava por uma tubulação em aço inox de 1/8", isso garantia o pré-aquecimento da mistura. Um forno de aquecimento e os controladores acoplado ao reator asseguravam que a temperatura fosse ajustada de acordo com a necessidade dos experimentos.

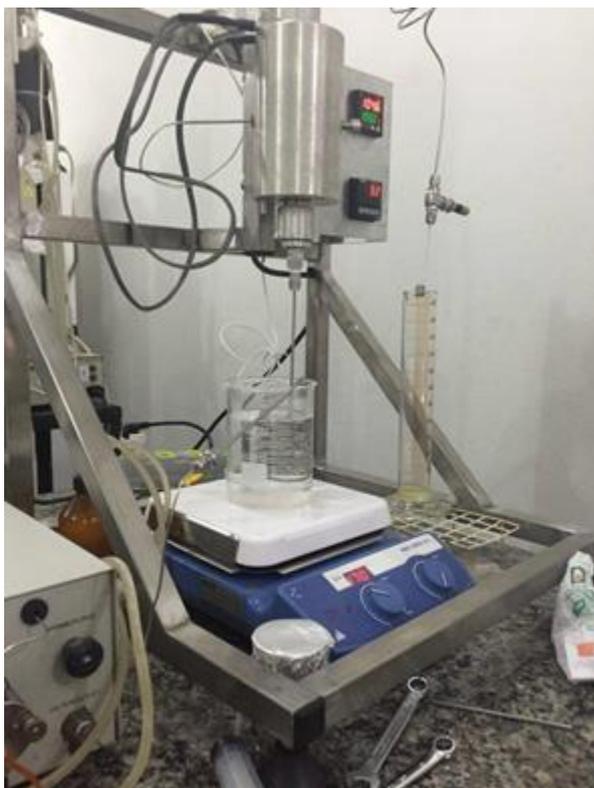


Figura 2. Vista geral do reator e aparato experimental

O reator construído permite montagem e desmontagem, facilitando o uso e a troca de catalisador, a cada realização de novos ensaios experimentais o reator foi devidamente desmontado e lavado. O reator foi preenchido com perolas de vidro e catalisador, sendo assim, o catalisador ficava entre duas regiões de perolas de vidro, peneiras de aço inox foram colocadas para não misturar o catalisador e as perolas de vidro, bem como peneiras em aço inox que ficavam compreendidas entre entrada e saída do reator, evitando assim que perolas de vidro e catalisador saíssem dos suas regiões de delimitação migrando para a tubulação, como ilustrado na Figura 4.



Figura 4: Vista interna do reator, sendo, parte superior e inferior com perolas de vidro, e no centro o catalisador Amberlyst® 15 compreendido entre peneiras possibilitando leito fixo.

As pérolas de vidro foram utilizadas para completar os espaços vagos e melhorar a transferência de calor e massa entre as fases, favorecendo a uniformização da temperatura desejada para a reação (105°C). Com o recheio, o catalisador ficou concentrado no centro do reator e o volume livre disponível reduziu para 13 cm³ quando uma quantidade de 8g de catalisador foi utilizada. Depois do enchimento do reator, o mesmo foi fechado e anexado ao restante do aparato experimental para dar início as reações. A válvula micrométrica foi anexada ao reator após a realização de alguns ensaios experimentais, os quais indicaram a necessidade de controlar o fluxo na saída do reator devido à alta volatilidade do metanol, este entra em ebulição a uma temperatura de 65°C, como a temperatura de reação determinada a partir de estudos da literatura que indicavam o uso de 105°C, notou-se que nos primeiros testes o metanol

volatilizava e deixa o reator sem manter o contato com o óleo impedindo assim que reação ocorresse.

4.3 Validação do aparato experimental com ácido graxo livre de soja

Como o reator foi confeccionado, portanto novo e nunca utilizado, houve a necessidade de realizar uma validação do mesmo para saber ele estava de acordo com o encontrado na literatura e se seus dados estavam coerentes. O reator foi confeccionado com base nos estudos realizados por Beneti et al. (2012), e a validação foi realizada com base nos resultados desse mesmo estudo, que utilizou um reator com as mesmas dimensões, porém com tubulação de 1/16 e não 1/8", onde as reações foram realizadas com metanol, 8 g de Amberlyst[®] 15, vazão de alimentação de 0,7 mL/min, 105°C e razão molar de 1:5 de ácidos graxos livres e metanol, respectivamente, obtendo-se então uma conversão de ésteres metílicos de graxos de 98,44%, e dos experimentos de Son et al. (2011), que também foi utilizado metanol em um reator contínuo de com 5 cm de leito fixo, 5 g de catalisador Amberlyst[®] 15, 100°C, alimentação de metanol 0,143 mL/min e ácido oléico 0,15 mL/min e razão molar 1:7 de ácido oleico e metanol, onde obteve-se uma conversão de 97,5%.

4.4 Análise dos ácidos graxos livres presentes no óleo de palma e no ácido graxo de soja para validação do equipamento

Para a análise da conversão dos ácidos graxos em biodiesel, ao invés de realizar a cromatografia gasosa, que necessita de secagem para remover a água e a evaporação do álcool residual, faz-se a titulação com KOH, método cuja eficiência foi estudada e provada por pesquisadores, além do seu baixo custo (ACEVEDO et al., 2013; GARCÍA-MORENO et al., 2014; MAGHAMI et al., 2015).

Primeiramente, determinou-se a acidez do meio reacional que foi utilizada para validação (ácidos graxos do óleo de soja + metanol), a acidez inicial, devido à sua alta quantidade de ácidos graxos livres. Então pesou-se uma alíquota de aproximadamente 0,2 g de amostra em um erlenmeyer de 250

mL, adicionou-se 25 mL de uma solução 1:1 de etanol anidro:éter etílico homogeneizado junto à 4 ou 5 gotas de indicador fenolftaleína 1% e titulou-se com KOH 0,01M, para que pudesse verificar seu ponto de viragem (quando houvesse uma modificação na cor). O índice de acidez é determinado pela Equação 1.

$$A = \frac{56,1 \times V_{KOH} \times M_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (1)$$

Onde:

- A: índice de acidez (mg KOH/ g amostra);
- 56,1: equivalente a massa molar do KOH (g/mol);
- V_{KOH} : volume de KOH gasto na titulação (mL);
- M_{KOH} : molaridade do KOH utilizado na titulação (mol/L);
- $m_{amostra}$: massa de amostra utilizada para titular (g).

Depois que a mistura reacional passou pelo reator contínuo e a amostra foi coletada, e a partir desta amostra coletada determinou-se a acidez final (após transcorrido o tempo de reação), o percentual de conversão de ácidos graxos foi determinado. O cálculo para esta conversão é mostrado na Equação 2.

$$x_{AGL} = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- x_{AGL} : é a conversão de ácidos graxos livres (%);
- A_i : é o índice de acidez inicial;
- A_f : é o índice de acidez final.

O teor em ésteres e a conversão dos ácidos graxos estão correlacionados.

4.5 Produção de biodiesel do óleo de palma bruto

Para a condução das reações de transesterificação com óleo de palma, foram pesados óleo de palma bruto e metanol mantendo a proporção 1:15 em balança analítica, com precisão de 0,001g, onde foi realizada a titulação da mistura, que foram alimentadas no reator contínuo com auxílio de uma bomba isocrática (Bomba Waters, modelo 515 HPLC Pump) que bombeava a solução de óleo de palma e metanol para dentro do reator, passando então por uma placa de aquecimento para pré-aquecer a mistura. Ao entrar no reator a mistura atingia a temperatura de 105°C que foi controlada pelo forno de aquecimento. Após passar pelo reator, a mistura deixava o reator a uma temperatura de 105°C, e antes de ser coletada a mistura passava por uma zona de resfriamento que consistia em uma tubulação na forma de serpentina exposta a temperatura ambiente e só então realizava-se a coleta das amostras. Durante todo o processo, ocorria a homogeneização da mistura com auxílio de agitação mecânica, para que a mistura fosse bombeada de forma proporcional, já que o óleo de palma e metanol não são solúveis, formando sempre duas fases.

As reações foram realizadas em duas condições, ambas com proporção de óleo de palma:metanol de 1:15 e temperatura 105°C, sendo a primeira com vazão de 0,7 mL/min e 8g de catalisador, e a segunda com vazão de 1,5 mL/min e quantidade de catalisador 4g, sendo que em vazão 1,5 mL/min foi realizada e duplicata.

4.6 Cromatografia gasosa para quantificação do teor de ésteres

Em 2001 a Normativa Européia EN 14103, do Comitê Europeu para Padronizações, autorizou o método para a quantificação cromatográfica de ésteres metílicos e etílicos.

Para realizar essa determinação do teor em ésteres nas reações de transesterificação, as amostras foram previamente secas em estufa 70°C. Uma alíquota de 250 mg foi pesada em balão volumétrico de 10 mL e seu volume foi completado com n-heptano. Após isso, pesou-se outra alíquota de 50 µL da mistura onde foi transferida para um balão volumétrico de 1 mL e adicionada à

ela 50 µL de uma solução de padrão interno heptadecanoato de metila (C17:0, Sigma/Aldrich, 99% de pureza) 5 g/L em n-heptano. O volume desta nova mistura também foi completado com n-heptano. Então um volume de 1 µL de cada uma foi injetada no cromatógrafo gasoso (CG/FID, Shimadzu, modelo GC 2010), com injetor automático (Modelo AOC-20i) e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar Rtx-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) nas condições cromatográficas descritas pela norma EN 14103 (2001), do Comitê Europeu para Padronizações. O modo de injeção foi o split, usando-se uma taxa de “split” de 1:50 com a temperatura inicial da coluna de 120 °C, permanecendo por 1 minuto, seguido pelo aquecimento com taxa de 15 °C/min até 180 °C. Nesta temperatura o sistema permaneceu por 2 minutos, e novamente aquecido a uma taxa de 5 °C/min até 250 °C permanecendo nesta por mais 2 minutos. Essa condição cromatográfica possibilita a determinação do teor de ésteres metílicos e etílicos e conseqüentemente é possível calcular o teor de ésteres presentes nas amostras da transesterificação e da esterificação.

Depois de efetuada as análises em CG a leitura dos padrões dos componentes majoritários do biodiesel metílico de palma, procedeu-se com o cálculo do teor em ésteres (ésteres %) utilizando-se a equação (3):

$$\text{Teor ésteres metílicos ou etílicos (\%)} = \left[\frac{(\sum A) - APi}{APi} * \frac{CPI}{C_{amostra}} \right] * 100 \quad (3)$$

Onde:

- *Teor ésteres metílicos*: denota o teor em massa de ésteres metílicos ou etílicos da amostra;
- $(\sum A)$: somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0) e do padrão interno (C17:0);
- APi : área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);
- CPI : concentração do padrão interno na amostra injetada (mg/L);
- $C_{amostra}$: concentração da amostra injetada (mg/L)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Validação do aparato experimental com ácido graxo livre de soja

A validação do aparato experimental se fez necessária para comparação com os dados da literatura e devido a sua confecção ter sido realizada a partir do modelo de um reator contínuo citado nos estudos realizados por Beneti et al. (2012) e estudos de Son et al. (2011).

A temperatura de 105°C foi utilizada, pois ainda segundo estudos de Beneti et al. (2012), as melhores conversões foram no intervalo de 100 a 125°C, pois abaixo de 100°C a conversão ficou abaixo do desejado, e acima de 125°C teve sua operação dificultada, pois houve o aumento da taxa de volatilidade do metanol favorecendo a separação de fases e degradação térmica do catalisador. E dentre esse intervalo, na temperatura de 105°C obteve-se a melhor conversão dos ácidos graxos vegetais, além da economia de energia que seria necessária para elevar a temperatura.

Os resultados encontrados para a validação desse reator estão demonstrados na Tabela 3 e ilustrados na Figura 5.

Tabela 3: Dados de conversão de ácidos graxos para validação do equipamento

Tempo (min)	Conversão em AGL
0	95,6
5	96,2
10	95,4
15	95,4
30	95
45	94,8
60	94,5

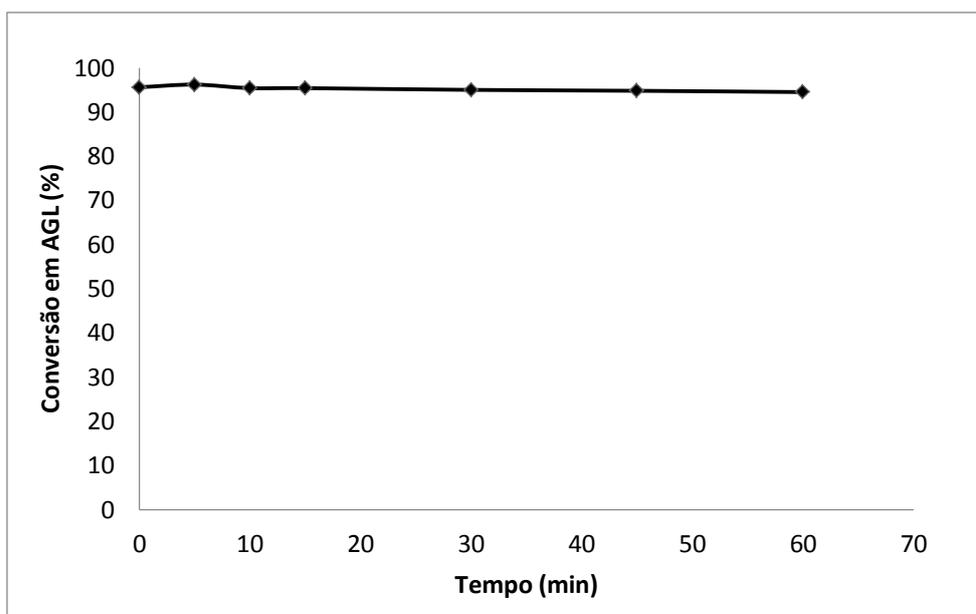


Figura 5. Conversão em ácidos graxos livres para validação do equipamento

Na Tabela 4 são mostrados as condições e os resultados utilizados nos estudos de Son et al. (2011) e Beneti (2012), comparados com os resultados obtidos no presente estudo.

Tabela 4: Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo para validação do equipamento.

	Son et al. (2011)	Beneti (2012)	Presente estudo
Tipo reator	Contínuo	Contínuo	Contínuo
Catalisador	5 g de catalisador Amberlyst® 15	8 g de catalisador Amberlyst® 15	8 g de catalisador Amberlyst® 15
Temperatura	100°C	105°C	105°C
Vazão de alimentação	0,15 mL/min	0,7 mL/min	0,7 mL/min
Razão molar AGL/metanol	1:7	1:5	1:5
Conversão em ésteres metílicos	97,5%	98,44%	96,2%

Como ilustrado na Figura 5, a maior conversão de ácido graxo livre encontrado foi de 96,2 logo nos primeiros 5 minutos, porém, ainda assim a conversão ficou abaixo dos valores encontrados na literatura. Tal fato deve estar relacionado à diferença do tamanho do tubo utilizado, que no reator original foi de 1/16" e no presente estudo de 1/8", que pelo fato do metanol ser muito volátil, sua tendência em um reator com tubo maior é evaporar e volatilizar com maior facilidade em função da utilização da temperatura de 105°C, que é acima da temperatura de evaporação do metanol, portanto ele não mantém a proporção de 1:5 durante toda a reação.

Embora a conversão obtida apresentou-se entre 2 e 5% abaixo dos valores esperados, e como até 5% de erro é aceitável, resolveu-se validar o reator com essa nova configuração e realizou-se a primeira reação de transesterificação utilizando as mesmas condições utilizadas para validação, porém utilizando-se do óleo de palma.

5.2 Primeira condição de óleo de palma e metanol

A proposta inicial do estudo foi à reação de esterificação, acreditava-se que o óleo de palma bruto teria uma elevada acidez, porém, após a realização da titulação com KOH, encontrou-se um valor de acidez de apenas 2,4 mg KOH/g, portanto o óleo de palma bruto obtido para realização dos testes experimentais apresentou 97,6 % de triglicerídeos, sendo assim a reação que ocorre é a de transesterificação, onde a única forma de quantificação para a reação de transesterificação é a cromatografia gasosa, que quantifica o teor em ésteres.

Nessa primeira reação, utilizou-se as mesmas condições experimentais da validação do equipamento com ácido graxo, porém por se tratar de um triglicerídeo as mesmas proporções estequiométricas foram respeitadas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5 e ilustrados na Figura 6.

Tabela 5: Dados da reação contínua usando 8g de Amberlyst® 15, 0,7 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.

Tempo (min)	% Teor em ésteres (Amostra 1)	% Teor em ésteres (Amostra 2)	Média	Desvio Padrão
0	52,98	57,06	55,02	2,88
5	51,50	58,35	54,93	4,85
10	53,37	53,57	53,47	0,14
15	44,08	45,04	44,56	0,68
60	29,94	29,96	29,95	0,01

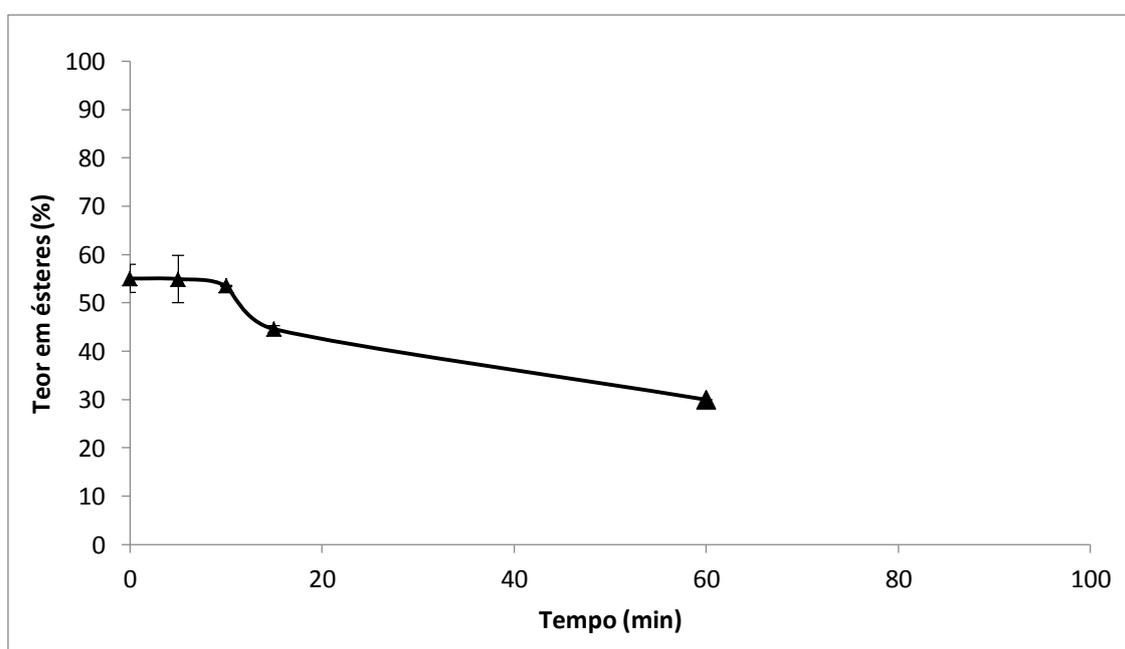


Figura 6. Reação contínua usando 8g de Amberlyst® 15, 0,7 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.

Na Tabela 6 são mostrados as condições e os resultados utilizados nos estudos de transesterificação do óleo de palma de Asri, et al. (2013), Wong, et al. (2015), e Roschat, et al. (2015), comparados com os resultados obtidos no presente estudo.

Tabela 6: Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo (na primeira condição).

	Asri, et al. (2013)	Wong, et al. (2015)	Roschat, et al. (2015)	Presente estudo
Tipo reator	Batelada	Batelada	Batelada	Contínuo
Catalisador	3% CaO/KI/ γ - Al ₂ O ₃	5% CaO–CeO ₂	6% CaO	8g de catalisador Amberlyst® 15
Temperatura	290°C	65°C	65°C	105°C
Vazão de alimentação	-	-	-	0,7 mL/min
Razão molar óleo/metanol	1:24	1:12	1:15	1:15
Teor em ésteres	94,83%	95%	97%	53,47%

Como mostra a Tabela 6, ainda houve uma conversão abaixo da literatura, pois sua maior conversão ocorreu aos 10 minutos com valor de 53,47%. No intervalo de 15 a 60 minutos, obteve-se uma queda no fluxo do óleo que saída do reator, onde notou-se durante a realização do ensaio que entre esse intervalo estava saindo apenas metanol intercalado com jatos de óleo, por isso após os 15 minutos a próxima amostra coletada foi somente aos 60 min, parando assim a realização do experimento. Esse fato pode estar relacionado à baixa vazão de alimentação, portanto, realizou-se novo experimento com uma vazão maior, de 1,5 mL/min.

Nesta condição pode-se perceber bem a separação de fases e a nítida presença do glicerol e da mistura de ésteres, conforme mostrado na Figura 7, onde a fase que apresenta-se levemente esbranquiçada se deve a presença do glicerol, o qual é imiscível em ésteres, porém fica solubilizado com o metanol. Essa separação pode ser visualizada devida a obtenção do teor em ésteres estar acima de 50%.



Figura 7. Observação da separação de fases (glicerol/ésteres) na saída do reator, durante a coleta de amostras.

5.3 Segunda condição de óleo de palma e metanol

Como obteve-se uma baixa conversão na primeira reação, houve a necessidade de colocar uma válvula micrométrica para controlar a vazão na saída do reator.

Este experimento foi realizado em duplicata, sendo que no instante de 27 minutos à 39 parou o bombeamento da solução e o fluxo foi interrompido, devido ao entupimento por partículas presentes no óleo de palma. A coleta de amostra que seria realizada aos 45 minutos não pode ser efetuada pela falta de fluxo saindo do reator, portanto só foi possível a coletada após transcorridos 50 min de reação. Os resultados dessa condição experimental estão apresentados nas Tabelas 7 e 8 e ilustrados na Figura 8, a Tabela 7 é referente à condição denominada de condição 2.1 e na Tabela 8 a condição denominada de condição 2.2, ambas com as mesmas condições experimentais, apenas realizadas em duplicata de reação.

Tabela 7. Dados da primeira duplicata de reação contínua usando 4g de Amberlyst® 15, 1,5 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.

Tempo (min)	Condição 2.1
0	29,34
5	18,77
15	7,61
50	2,95

Tabela 8. Dados da segunda duplicata de reação contínua usando 4g de Amberlyst® 15, 1,5 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.

Tempo (min)	Condição 2.2
0	6,97
5	4,66
10	2,76
40	4,19
50	1,56
60	2,37
75	3,50
90	8,76

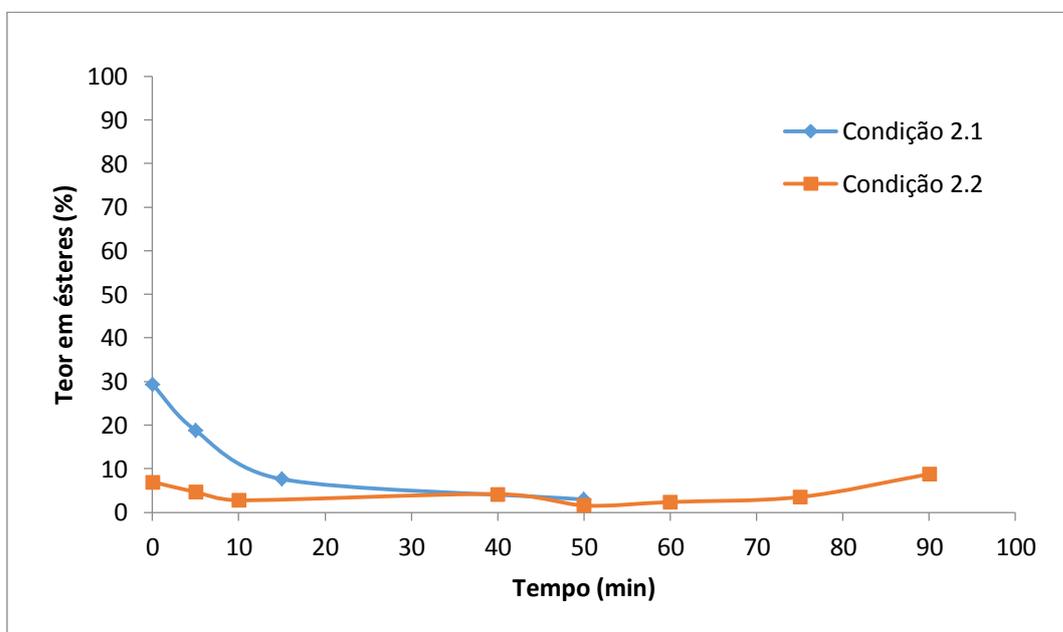


Figura 8. Reação contínua usando 4g de Amberlyst® 15, 1,5 mL/min de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.

Na Tabela 9 é realizado uma comparação entre os dados dos estudos de Asri, et al. (2013), Wong, et al. (2015), e Roschat, et al. (2015), e os obtidos no presente estudo.

Tabela 9: Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo (na segunda condição).

	Asri, et al. (2013)	Wong, et al. (2015)	Roschat, et al. (2015)	
Tipo reator	Batelada	Batelada	Batelada	Contínuo
Catalisador	3% CaO/KI/ γ - Al ₂ O ₃	5% CaO– CeO ₂	6% CaO	4g de catalisador Amberlyst® 15
Temperatura	290°C	65°C	65°C	105°C
Vazão de alimentação	-	-	-	1,5 mL/min
Razão molar óleo/metanol	1:24	1:12	1:15	1:15
Teor em ésteres	94,83%	95%	97%	29,34%

Nota-se que neste segundo teste experimental os resultados obtidos foram inferiores aos resultados apresentados anteriormente, a maior conversão nessas duas condições 2.1 e 2.1, foi obtida na primeira duplicata, a condição 2.1, já no tempo zero, ou seja, a amostra coletada assim que deixou o reator, com 29,34% de conversão em ésteres metílicos. Nesta condição de duplicata, o reator não foi lavado e trocado por catalisador novo, ele apenas foi lavado com heptano, assim que transcorrido o tempo de 50 min de experimento do primeiro teste, sem desmontar o aparato experimental, e na sequência o teste foi refeito com as mesmas condições.

Os teores em ésteres metílicos, baixos se comparados à literatura, podem ser justificados com base na elevada vazão utilizada de 1,5 mL/min e da baixa quantidade de catalisador contido no interior do reator, fazendo com que a mistura de óleo e metanol permanecesse em contato com o catalisador por um tempo insuficiente, impossibilitando a reação de transesterificação, já

que a mesma ocorre em três etapas e necessita de um contato maior com o catalisador para que possa ocorrer.

O óleo de palma possui uma elevada viscosidade, por ser bruto, além de requerer cuidados adicionais com a sua operação, pois apresenta material particulado, ou seja, fração sólida de óleo que se agrupam devido à baixa temperatura de fusão deste óleo, o que dificulta a sua operação em um reator contínuo. Foi possível obter elevados teores em ésteres metílicos, entretanto há uma dificuldade de operação e de obter reprodutibilidade dos dados experimentais.

6 CONCLUSÃO

Com os ensaios foi possível obter um teor de 53,47% de ésteres metílicos de ácidos graxos de palma na condição de 1:15 de óleo de palma e metanol, 105°C, 8g de catalisador Amberlyst® 15 e vazão de 0,7 mL/min, que por ser uma reação de transesterificação, que não permite valores tão altos quanto na esterificação, mostram que os resultados foram satisfatórios. Para um melhor resultado ainda, o aparato experimental deve ser otimizado e a técnica para uso do óleo de palma aperfeiçoada para minimizar os erros experimentais.

Na condição de 1:15 de óleo de palma e metanol, 105°C, 4g de catalisador Amberlyst® 15 e vazão de 1,5 mL/min, o fluxo de óleo que saia do reator foi maior, devido à correção da vazão, porém a conversão máxima nesta condição foi de 29,34% apenas no tempo inicial, decaindo muito nos tempos subsequentes, o que não é desejável para um reator contínuo que deveria manter sua elevada conversão ao longo do tempo para ser economicamente viável. Isso ocorreu, pois a passagem do óleo no reator foi mais rápida, e a quantidade de catalisador foi muito reduzida, fazendo com que o tempo de contato entre o catalisador e a solução foi inferior ao necessário para a ocorrência da reação de transesterificação, tendo-se um menor valor no teor em ésteres.

Embora a técnica de obtenção de ésteres metílicos em reator contínuo seja promissora, ainda requer melhor elucidação para a condução da reação de transesterificação a partir do óleo de palma, além da tentativa de conduzir a mesma reação com a utilização do etanol como álcool, já que o Brasil é autossustentável na produção de mesmo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, J.C; HERNÁNDEZ, J.A; VALDÉS, C.F; KHANAL, S.K. Analysis of operating costs for producing biodiesel from palm oil at pilot-scale in Colombia. *Bioresource Technology*. p 117-123, 2015.

ASRI, P.A.; MACHMUDAH, S.; WAHYUDIONO; SUPRAPTO; BUDIKARJONO, K.; ROESYADI, A.; GOTO, M.. Palm oil transesterification in sub- and supercritical methanol with heterogeneous base catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. v.72, p. 63–67, 2013.

BENETI, S. C. Esterificação de Ácidos Graxos do Óleo de Soja e Medidas de Equilíbrio Líquido-Líquido via Infravermelho Próximo. Tese de Doutorado. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI. Erechim – RS, 2012.

BENETI, S. C.; KUNITA, M. H.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO FILHO, L. Esterificação dos ácidos graxos de soja em reator batelada e contínuo. *Novas Edições Acadêmicas*. Berlin – Alemanha. ISBN: 978-3-639-74204-6, 2015.

BARRIUSO, B.; ASTIASARÁN, I.; ANSORENA, D. A review of analytical methods measuring lipid oxidation status in foods: A challenging task. *European Food Research and Technology*. v. 236, p. 1–15, 2013.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D.M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 165, p. 723-730, 2015.

CARRERO, A.; VICENTE, G.; RODRIGUEZ, R.; DEL PESO, G.L.; SANTOS, C. Synthesis of Fatty Acids Methyl Esters (FAMES) from *Nannochloropsis Gaditana* Microalga using Heterogeneous Acid Catalysts. *Biochemical Engineering Journal*. v. 97, p. 119-124, 2015.

CARRERO, A.; VICENTE, G.; RODRIGUEZ, R.; LINARES, M.; DEL PESO, G.L. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil, *Catal. Today*, v. 167, p. 148–153, 2011.

CASTRO, A.M.G.; LIMA, S.M.V.; SILVA, J.F.V. *Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil: Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias-Primas*. 1st ed. Brasília, DF: EMBRAPA AGROENERGIA; 2010.

CHIN, L.H.; ABDULLAH, A.Z.; HAMEED, B.H. Sugar cane bagasse as solid catalyst for synthesis of methyl esters from palm fatty acid distillate. *Chemical Engineering Journal*. v. 183, p. 104–107, 2012.

DAMSTRUP, M. L; KIIL, S; JENSEN, A. D; SPARSO, F. V; XU, X. Process development of continuous glycerolysis in an immobilized enzyme-packed reactor for industrial monoacylglycerol production. *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, p 7786-7792, 2007.

DEFEYS, K.S. *Hubbert's Peak: the impending world oil shortage*. Princeton: Princeton University, 2001.

EMPRAPA – Sistemas de produção Embrapa – Composição de óleo de Dendê Brasileiro – Disponível em: <http://www.cpa.embrapa.br/portfolio/sistemadeproducao/dende>. Acesso em maio de 2016.

ENCARNAÇÃO, A.P.G.; *Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica*. Tese de Mestrado. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

European Committee for Standardization, EN 14103: Determination of Ester and linolenic acid methyl ester contents, English version, 2002.

GARCÍA-MORENO, P. J.; KHANUM, M.; GUADIX, A.; GUADIZ, E. M. Optimization of Biodiesel Production from Waste Fish Oil. *Renewable Energy*. v. 68, p. 618-624, 2014.

HALIM, S.F.A.; KAMARUDDIN, A. H.; FERNANDO, W.J.N. Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: Optimization using response surface methodology (RSM) and mass transfer studies. *Bioresource Technology*, v.100, n.2, p.710-716, 2009.

HAYYAN, A; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; HAYYAN, M.; AL-NASHEF, I.M.; AL-ZAHRANI, S.M.; AL-SAADY, M.A. Ethanesulfonic acid-based esterification of industrial acidic crude palm oil for biodiesel production. *Bioresour Technol.* v. 102, p.:9564-9570, 2011.

HOLANDA, A.; Biodiesel e Inclusão Social, Câmara dos Deputados Federais: Brasília, DF, 2004.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K.. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*. v. 99, 3439–3443, 2008.

KNOTHE, G.. Biodiesel and renewable diesel: a comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*. v.36, p. 364–373, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.. *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press: Champaign, Illinois, cap. 2 e 4, 2005.

KUNIN, R.; MEITZNER, E.F.; OLIVE, J.A.; FISHER, S.A., FRISCH, N. Characterization of Amberlyst 15. 1962.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MAGHAMI, M.; SADRAMELI, S. M.; GHODABIAN, B. Production of Biodiesel from Fishmeal Plant Waste Oil using Ultrasonic and Conventional Methods. *Applied Thermal Engineering*. v.75, p. 575-579, 2015.

MARZULLO, R.C. Análise da Ecoeficiência dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel. Tese de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

MASJUK, H.; SAPUAN, M. S.; ZAKI, A. M. A rapid test to performance emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. *J.Am.Oil Chem*. v.70, n.10, p.1021-105, 1993.

MATASSOLI, A.L.F. Produção de biodiesel a partir da alcoólise do óleo de palma. Tese de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2008.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R. Biodiesel de Babaçu (*Orbgnya*) obtido por via etanólica. *Quim. Nova*, v.30, n.3, p.600-603, 2007.

MYTHILI, R.; VENKATACHALAM, P.; SUBRAMANIA, P.; UMA, D. Recovery of Side Streams in Biodiesel Production Process. *Fuel*. v. 117, p. 103-108, 2014.

PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M.F.; HENRIQUES, C.A.; ZOTIN, F. M. Z. SnSO_4 as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 25, p. 2409 – 2416, 2014.

PINTO, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 1313, 2005.

RAGIT, S.S; MOHOPATRA, S.K; KUNDU, K.; GILL P., Optimization of neem methyl ester from transesterification process and fuel characterization as a diesel substitute, *Biomass Bioenergy*. v. 35, p. 1138-1144, 2011.

VAN GERPEN, J; SHANKS, B; PRUSZKO, R. Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory, Iowa State University - U.S. Department of Energy, 2004.

VOLLHARDT, K. P.; SCHORE, N. E.; Química Orgânica: Estrutura e Função, 6ª ed. Bookman: Porto Alegre, 2004.

RAMOS, L. P.; In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina, PR, p. 233, 1999.

ROSCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; PROMARAK, V. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. *Energy Conversion and Management*. v.108, p.459-467, 2016.

SAKDASRI, W.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRESERTSITH, S.. Continuous production of biofuel from refined and used palm olein oil with supercritical methanol at a low molar ratio. *Energy Conversion and Management*. v. 103, p. 934–942, 2015.

SOMNUK, K.; NISENG, S.; PRATEEPCHAIKUL, G.. Optimization of high free fatty acid reduction in mixed crude palm oils using circulation process through static mixer reactor and pilot-scale of two-step process. *Energy Conversion and Management*, p. 374-381, 2014.

SON, S. M.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K. Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst. *Bioresource Technology*. v.102, p. 2130–2132, 2011.

WONG, Y.C.; TAN, Y.P.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RAMLI, I.; TEE, H.S. Biodiesel production via transesterification of palm oil by using CaO–CeO₂ mixed oxide catalysts. *Jornal Fuel*, v. 162, p.288-293, 2015.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K.. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.18, p. 184–193, 2013.